

542,913

Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

10/542913

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/067491 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07C 67/26, 69/54,
F16K 5/04 // C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000911

(22) 国際出願日: 2004年1月30日 (30.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2003-23441 2003年1月31日 (31.01.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)

[JP/JP]; 〒108-8506 東京都 港区 港南一丁目 6 番 4 1 号
Tokyo (JP). 大阪有機化学工業株式会社 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL IND., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0052
大阪府 大阪市 中央区 安土町 1 丁目 7 番 20 号 新ト
ヤマビル Osaka (JP).

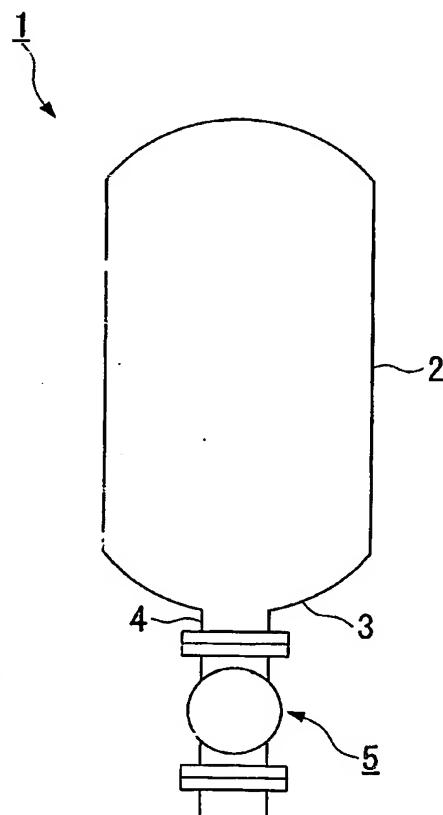
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤 義彦
(SATOU,Yoshihiko) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹
市 御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 大竹事
業所内 Hiroshima (JP). 重宗 勝也 (SHIGEMUNE,Katsunari) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市 御幸町
20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内
Hiroshima (JP). 土居 純一 (DOI,Junichi) [JP/JP]; 〒
739-0693 広島県 大竹市 御幸町 20 番 1 号 三菱レイ
ヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima (JP). 加峯 靖弘
(KABU,Yasuhiro) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県 大竹市

(続葉有)

(54) Title: APPARATUS FOR PRODUCING HYDROXYALKYL (METH)ACRYLATE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置およびその製造方法



(57) Abstract: An apparatus and a process for producing a hydroxyalkyl (meth)acrylate, in which high airtightness can be maintained even when the number of operations for discharge valve maintenance is lessened. The apparatus for hydroxyalkyl (meth)acrylate production comprises a reaction vessel in which a hydroxyalkyl (meth)acrylate is synthesized and which has a discharge valve which is opened when the contents of the reaction vessel are discharged, the discharge valve being a ball cock. The process for hydroxyalkyl (meth)acrylate production comprises using the apparatus for hydroxyalkyl (meth)acrylate production to produce a hydroxyalkyl (meth)acrylate.

(57) 要約: 排出バルブの整備の回数を減らしても高い気密性を維持できるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置および製造方法を提供する。本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する反応釜を具備し、反応釜には、反応釜の内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置において、排出バルブがボールコックである。また、本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、上述したヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置でヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する。

WO 2004/067491 A1



御幸町 20 番 1 号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima (JP). 大爺 信男 (Ooya, Nobuo) [JP/JP]; 〒582-0020 大阪府 柏原市 片山町 18 番 8 号 大阪有機化学工業株式会社 柏原工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都 中央区 八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

明細書

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置およびその製造方法

技術分野

本発明は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する際に使用されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置およびその製造方法に関するものであり、より詳細には、反応釜の内容物を排出する際に開放される反応釜の底面に設けられた排出バルブに関する。

本出願は、日本国特許出願 2003-23441 号を基礎としており、その内容を本明細書に組み込む。

背景技術

従来、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、一般的に、触媒や重合防止剤の存在下、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸より過剰量のアルキレンオキサイドとを原料として、温度 40 ~ 70 °C で加圧された反応釜内で反応させて合成される。その後、反応釜内を加圧したり、上部を開放して大気圧にしたり、ポンプを用いたりして、反応釜内で生成した反応液を脱気装置や蒸留装置などに移液して高純度のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを得る。

このようなヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造に使用される反応釜には、内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられており、この排出バルブとしては、反応釜内に液だまりが形成しにくいことから、一般的に、フラッシュバルブが使用されている。

図 3 に、フラッシュバルブの一例の断面図を示す。このフラッシュバルブ 20 は、流路 21 が形成されたバルブ本体 22 と、バルブ本体 22 の流路 21 内に挿入され、上下動可能な弁棒 23 と、弁棒 23 の頂部に取り付けられた弁頭 26 と、流路 21 内に設けられ、弁棒 23 を下降させた際に弁頭 26 が当接する弁座 25

とを有して概略構成されたものである。また、バルブ本体22の下部には斜め下方に向かう排出口24が形成されている。

このようなフラッシュバルブ20では、弁頭26を弁座25に当接させた際に流路が塞がれて閉止され、弁棒23を上昇させて弁頭23を弁座25から離した際に開放される。

ところで、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの合成反応では、副生物として、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに（メタ）アクリル酸が反応したジエステル類や、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートにアルキレンオキサイドが反応したジアルキレングリコールモノエステル類が生成することがある。

目的生成物であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートおよび上記の副生物は、他のアルキル（メタ）アクリレートと比較して非常に重合しやすい化合物である。そのため、反応釜に、フェノール化合物、パラフェニレンジアミン類、アミン化合物、ジアルキルジチオカルバミン酸銅塩類、N-オキシル化合物などの重合防止剤を含む重合防止剤含有液が反応釜内に添加される。しかしながら、通常の添加方法では反応釜の蓋部あるいは上部等に重合防止剤含有液は接触しないので、蓋部あるいは上部に接触したヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの蒸気が重合して、ポップコーンと呼ばれる重合物を生成することがあった。

しかも、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの合成のようなエチレンオキサイドを使用する付加反応では不純物を嫌う上に、生産性を向上させるため、移液した後でも反応釜内部を洗浄せずに連続して次の反応を行うことが多く、長期にわたって連続的に反応を行った場合には、重合物の生成量が徐々に増え続けた。そして、その一部が断続的に剥がれ落ち、反応液上に浮遊することがあった。

このように反応液上に重合物が浮遊する場合には、フラッシュバルブを開放して反応液を排出した際に、弁頭や弁棒に重合物が引っ掛かり、重合物の全てが排出されず一部が反応釜の底面に残ってしまうことがあった。そして、重合物が底面に残ったまま弁棒を下降させてフラッシュバルブを閉止すると、残存した重合物が弁頭と弁座との当接面（シール面）に噛み込んで密閉性を低下させることができた。

一般的にエステル化反応、エステル交換反応、付加反応等で製造される（メタ）アクリル酸エステルでは、主たる原料が、毒性、爆発性が低い（メタ）アクリル酸あるいはそのエステルとアルコールであるため、高い密閉性が要求されないが、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造のように、毒性、爆発性が高いアルキレンオキサイドを用いる場合には高い密閉性が要求される。その要求を満たすため、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造では、連続的な製造を中断して反応釜の底面に残った重合物を取り除く整備をすることがあった。その結果、生産性が十分に高くなかった。

フラッシュバルブの密閉性を維持する手段については、これまでにも検討されており、例えば、実開平5-8141号公報（図1）に、反応釜内液の漏れが発生することのない容器底排出弁用弁座を用いることが提案されている。

しかしながら、反応液上に重合物が浮遊する場合などでは、実開平5-8141号公報に記載の容器底排出弁用弁座がフラッシュバルブに備えられても、反応釜内の重合物が少量残るため、シール面における重合物の噛み込みを十分に防止できなかった。したがって、高い密閉性を維持できなかった。

発明の開示

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、排出バルブの整備の回数を減らしても高い密閉性を維持できるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造装置および製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意検討した結果、以下のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造装置および製造方法を発明した。

すなわち、本発明のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造装置は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを合成する反応釜を具備し、反応釜には、反応釜の内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられたヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造装置において、排出バルブがボールコックであることを特徴とする。

本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置においては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである場合に好適である。

また、本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法は、上述したヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置でヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造することを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置の一実施形態例を示す側面図である。

図2は本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置の一実施形態例を構成するボールコックの断面図であって、(a)は、全開にされているときの図であり、(b)は、全閉にされているときの図である。

図3はフラッシュバルブの一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置(以下、製造装置と略す)の一実施形態例について図1を参照して説明する。

この製造装置1は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する反応釜2を具備するものであり、この反応釜2の底面3には、導管4を介して、反応釜の内容物を排出する際に開放される排出バルブであるボールコック5が設けられている。

ここで、ボールコック5とは、図2(a)に示すように、管状のバルブ本体6内に、貫通孔7が形成された球体であるボール8が回転可能に備えられ、バルブ本体6内面の一部とボール8外面の一部とが密接したものである。そして、このボールコック5は、貫通孔7がバルブ本体6内の流路9a, 9bを連通させるようにボール8を配置させた際に開放され、図2(b)に示すように、貫通孔7が

形成されていない面がバルブ本体6内の流路9a, 9bを塞ぐようにポール8を配置させた際に閉止される。なお、ポールコック5のポール8は、図示されない駆動手段によって回転する。

ポールコック5においては、貫通孔7の内径がバルブ本体6の流路9a, 9bの内径と略同等であることが好ましい。貫通孔7の内径がバルブ本体6の流路9a, 9bの内径と略同等であれば、貫通孔7で重合物が閉塞することを防止できる。

また、ポールコック5は、できるだけ反応釜2に近い位置に設置されることが好ましい。ポールコック5ができるだけ反応釜2に近い位置に設置されていれば、反応釜2内の液溜まりを小さくできる。

反応釜2からポールコック5までの導管4は、重合物の閉塞をより防止できることから、鉛直方向に延在することが好ましい。なお、導管4が曲線状である場合には、重合物が閉塞するおそれがある。

次に、上述した製造装置を用いたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法(以下、製造方法と略す)について説明する。この製造方法としては、反応釜2内で(メタ)アクリル酸とアルキレンオキサイドとを反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成できれば何れの方法も採用できる。一般的な製造方法として次のような方法が例示できる。すなわち、まず、反応釜2の底面3に設けられたポールコック5を全閉にして、(メタ)アクリル酸と、(メタ)アクリル酸に対し過剰量のアルキレンオキサイドと、触媒とを反応釜2に仕込む。そして、加圧下で反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含む反応液を得て、引き続き真空脱気処理により反応液中の残存アルキレンオキサイドを除去する。その後、ポールコック5を全開にして、反応液を精製装置に移液し、蒸留等により精製して、高純度のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを得る。なお、排出後は、次の反応に備え、再びポールコック5を全閉にする。

このような製造装置および製造方法で製造されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては特に制限されず、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられるが、生産量が多く本発明の効果が顕著に発揮されることから、本発明は、ヒドロキシアル

キル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである場合に特に好適である。

以上説明した製造装置および製造方法では、反応釜2の蓋部あるいは上部に形成したポップコーン等の重合物が剥がれ落ちて反応液に混入した場合でも、排出バルブがボールコック5であるので、重合物が反応液と共に流れ出やすく、閉塞することがない。したがって、重合物がシール面に噛み込むことを防止できるので、整備の回数を減らしても、長期にわたって密閉性を維持することができ、生産性の低下を防止できる。しかも、アルキレンオキサイドの漏洩を防止できるので、工業的な面、環境的な面の両面において極めて有用である。

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例)

底面に排出バルブとしてボールコックが設置された2-ヒドロキシエチルメタクリレート製造用反応釜(容積5m³)に、メタクリル酸3.4キロモルと、エチレンオキサイド3.8キロモルと、触媒であるメタクリル酸鉄0.15キロモルとを仕込み、温度60℃にて反応させた。次いで、反応釜内の真空脱気処理を実施後、ボールコックを全開にして反応液を精製装置に移液し、高純度のヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを得た。その際、ボールコックにかかる圧力を最高400kPa(ゲージ圧)、最低2.0kPa(絶対圧)とした。

1回/7日の間隔で、ボールコックの一次側を400kPa(ゲージ圧)に加圧し、ボールコック二次側に石鹼水を塗布して密閉性を調べたところ、連続880バッチの反応を行っても、漏れは確認されなかった。すなわち、分解整備しなくても、高い密閉性を維持していた。

(比較例)

排出バルブを、ボールコックに代えてフラッシュバルブにしたこと以外は実施例と同様にしてヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを製造した。

その結果、連続70バッチ目で漏れが認められたので分解整備した後に運転を再開させた。しかしながら、その後196バッチ目で再度漏れが認められたため

分解整備後、再度立ち上げ、さらにその後、105バッチ目で漏れが認められて分解整備した。このように、分解整備の回数が多く、生産性が低下した。

(参考例)

底面に排出バルブとしてフラッシュバルブが設置された反応釜（容積15m³）に、ブタノール44キロモルと、メチルメタクリレート75キロモルと、触媒であるテトラブトキシチタネート0.03キロモルとを仕込み、反応温度100～130℃にて反応させてブチルメタクリレート（BMA）製造した。この場合、連続1600バッチ反応を行っても、フラッシュバルブの漏れは認められなかった。

産業上の利用可能性

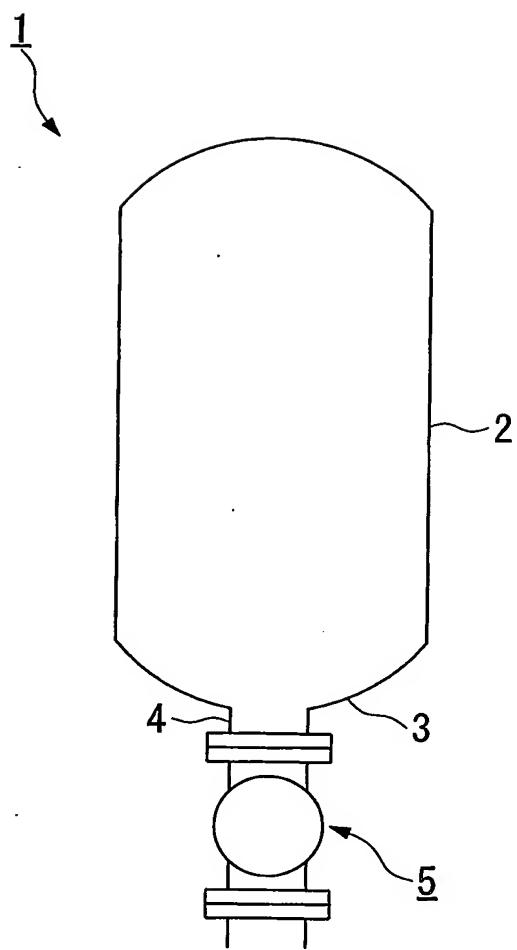
本発明によれば、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの重合物がシール面に噛み込むことを防止できるので、排出バルブの整備の回数を減らしても高い気密性を維持できる。さらに、本発明は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートがヒドロキシエチル（メタ）アクリレートである場合に好適である。

請求の範囲

1. ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する反応釜を具備し、該反応釜には、反応釜の内容物を排出する際に開放される排出バルブが設けられたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置において、該排出バルブがボールcockであるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置。
2. ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチル(メタ)アクリレートである請求項1に記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置。
3. 請求項1または請求項2に記載のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造装置でヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法。

1/3

図 1



2/3

図 2 (a)

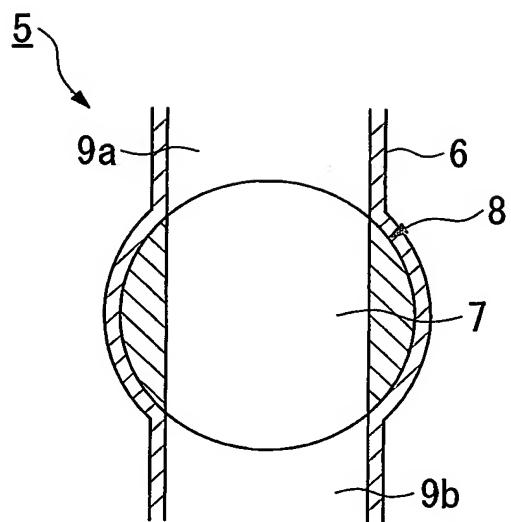
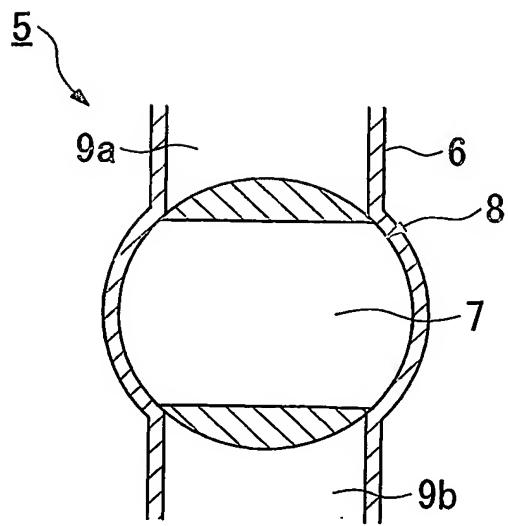
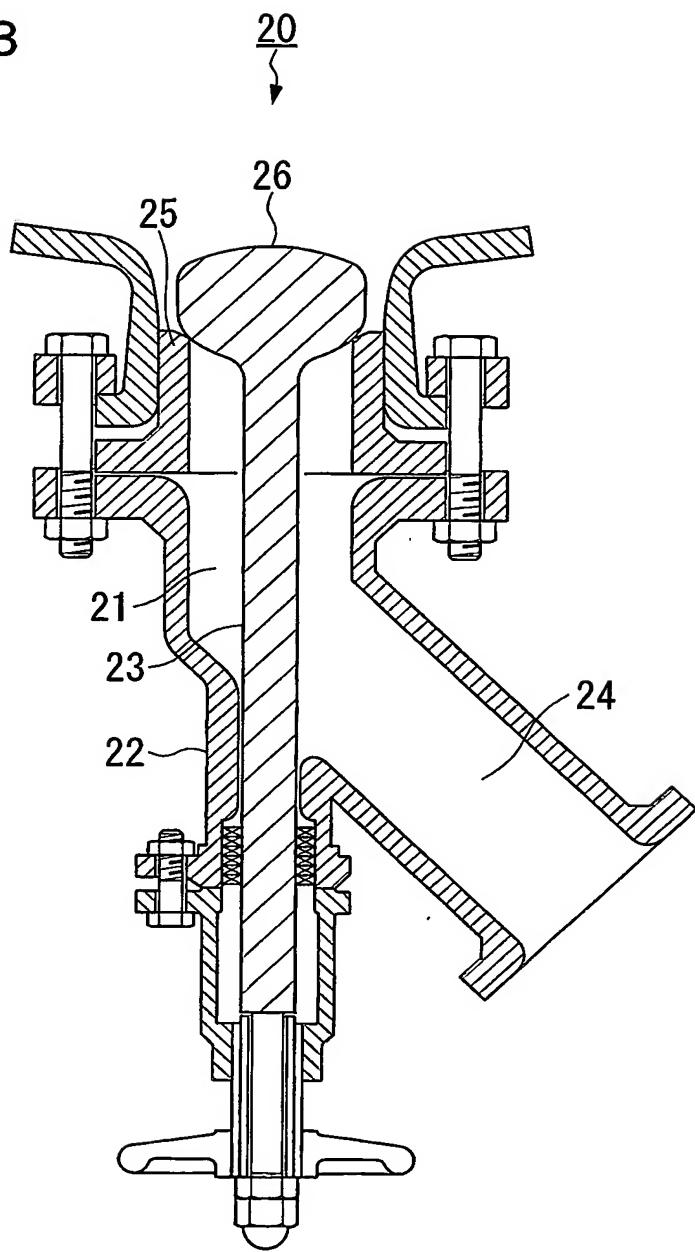


図 2 (b)



3/3

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C67/26, C07C69/54, F16K5/04 // C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C67/26, C07C69/54, F16K5/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2002-234861 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims; example & US 2002/0111510 A1 & EP 1231204 A2 | 1-3 |
| A | JP 59-122470 U (Nippon Oil Seal Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 August, 1984 (17.08.84), Claims; Figs. 1 to 5 (Family: none) | 1-3 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2004 (14.04.04)Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C07C 67/26, C07C 69/54, F16K 5/04 // C07B 61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. 7 C07C 67/26, C07C 69/54, F16K 5/04, C07B 61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP 2002-234861 A (株式会社日本触媒) 2002.08.23, 特許請求の範囲、実施例 & US 2002/0111510 A1 & EP 1231204 A2 | 1-3 |
| A | JP 59-122470 U (日本オイルシール工業株式会社) 1984.08.17 実用新案登録請求の範囲、第1-5図 (ファミリーなし) | 1-3 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.04.2004

国際調査報告の発送日

11.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4H 3345

電話番号 03-3581-1101 内線 3441